

#13  
3/21/03  
b

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **11 MARS 1999**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS Cédex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04  
Télécopie : 01 42 93 59 30



**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

DATE DE REMISE DES PIÈCES **02.03.98**  
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **98 02493**  
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **fs**  
DATE DE DÉPÔT **02 MARS 1998**

**1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE  
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE**  
**VÉRONIQUE RENOUS CHAN**  
**SAINT-GOBAIN RECHERCHE**  
**39, Quai Lucien lefranc**  
**93300 AUBERVILLIERS**

**2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle**

☒ brevet d'invention ☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité ☐ transformation d'une demande  
de brevet européen

☐ demande initiale  
☒ brevet d'invention

n° du pouvoir permanent références du correspondant téléphone  
**422-5/S-006 SL2 1998014 FR 01 48 39 59 54**

**Établissement du rapport de recherche**

☐ différé ☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance ☐ oui ☒ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

**FEUILLE DE VERRE DESTINÉE A ÊTRE TREMPÉE THERMIQUEMENT**

**3 DEMANDEUR (S)**

n° SIREN

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

**SAINT-GOBAIN VITRAGE**

Forme juridique

**Société Anonyme**

Nationalité (s) **FRANÇAISE**

Adresse (s) complète (s)

**18, avenue d'Alsace**  
**92400 COURBEVOIE**

Pays

**FRANCE**

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre

**4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs**

☐ oui ☒ non Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

**5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES**

☐ requise pour la 1ère fois ☐ requise antérieurement au dépôt : joindre copie de la décision d'admission

**6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE**

pays d'origine numéro date de dépôt nature de la demande

**7 DIVISIONS** antérieures à la présente demande n° date n° date

**8 SIGNATURE DU DEMANDEUR**  
(nom et qualité du signataire - n° d'inscription)  
**S.A. au Capital de 15.786.000**  
**39, Quai Lucien-Lefranc - B.P. 135**  
**93303 AUBERVILLIERS CEDEX**  
**Véronique RENOUS CHAN**

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

# DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDECATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
4, 5, 8				03/06/98	C R - 11 JUIN 1998

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

5

## **FEUILLE DE VERRE DESTINEE A ETRE TREMPEE THERMIQUEMENT**

10 L'invention concerne des feuilles de verre destinées à être trempées thermiquement et plus précisément des feuilles de verre destinées à équiper des véhicules automobiles.

Bien qu'elle ne soit pas limitée à de telles applications, l'invention sera plus particulièrement décrite en référence à la réalisation de  
15 feuilles de verre minces, trempées thermiquement, c'est-à-dire présentant une épaisseur inférieure à 2,5 mm. En effet, de plus en plus, les constructeurs automobiles ont aujourd'hui tendance à vouloir limiter le poids correspondant aux vitrages alors que la surface verrière des automobiles augmente. Une diminution de l'épaisseur des feuilles  
20 de verre est donc requise pour répondre à ces nouvelles exigences.

Concernant la trempe thermique de ces feuilles de verre et plus particulièrement pour réaliser les vitres latérales des automobiles, il est nécessaire de respecter les prescriptions du règlement européen n° 43 relatif à l'homologation du vitrage de sécurité et des matériaux pour  
25 vitrages destinés à être montés sur les véhicules à moteur et leurs remorques. Selon ce règlement, les contraintes de trempe doivent être telles que le vitrage présente, en cas de bris, un nombre de fragments qui dans tout carré de 5 x 5 cm, est ni inférieur à 40 ni supérieur à 350 (nombre porté à 400 pour des vitrages d'une épaisseur inférieure ou  
30 égale à 2,5 mm). Toujours selon ces prescriptions, aucun des fragments ne doit être de plus de 3,5 cm<sup>2</sup>, sauf éventuellement dans une bande de 2 cm de large à la périphérie du vitrage et dans un rayon de 7,5 cm

autour du point d'impact et aucun fragment allongé de plus de 7,5 cm ne doit exister.

5 Les installations de trempe usuelles, notamment les dispositifs de bombage et de trempe de feuilles de verre par défilement sur un convoyeur à rouleaux présentant un profil courbe dans la direction de défilement des feuilles de verre autorisent la trempe conformément au règlement européen n° 43 de feuilles de verre de 3,2 mm d'épaisseur, de façon tout-à-fait satisfaisante.

10 Les techniques évoquées ci-dessus sont connues notamment des brevets français FR-B-2 242 219 et FR-B-2 549 465 et consistent à faire défiler des feuilles de verre, réchauffées dans un four horizontal, entre deux nappes de rouleaux - ou autres éléments tournants - disposés selon un profil curviligne, et passant au travers d'une zone terminale de trempe. Pour la production de vitres latérales, toits ouvrants ou autres vitrages, notamment de forme cylindrique, les nappes sont constituées  
15 par exemple par des tiges cylindriques droites disposées selon un profil circulaire. Les nappes peuvent encore être constituées d'éléments conférant une courbure secondaire aux vitrages, tels que des éléments coniques ou bien encore du type diabolo-tonneau. Cette technique  
20 permet une capacité de production très élevée car d'une part, les feuilles de verre n'ont pas à être largement espacées, une feuille de verre pouvant sans problème entrer dans la zone de formage alors que le traitement de la feuille précédente n'est pas achevé et d'autre part, si la longueur des rouleaux le permet, deux ou trois feuilles de verre peuvent  
25 être traitées simultanément de front.

La vitesse de défilement des plaques ou feuilles de verre est au moins égale à 10 cm/s et de l'ordre de 15 à 25 cm/s. La vitesse ne dépasse habituellement pas 30 cm/s pour autoriser un temps suffisant de trempe.

30 Lorsque l'épaisseur des feuilles de verre diminue et pour répondre aux mêmes normes de trempe, le coefficient d'échange thermique doit être fortement augmenté. Pour cela, il est possible d'augmenter la puissance de soufflage des dispositifs de trempe. De telles modifications

entraînent d'une part des investissements importants et d'autre part des coûts de fonctionnement plus importants. Par ailleurs, l'augmentation de la puissance de soufflage peut nuire à la qualité optique des feuilles de verre et/ou à leur planéité.

5 Les inventeurs se sont ainsi donnés pour mission de réaliser des feuilles de verre trempées conformément au règlement européen n° 43 présentant une épaisseur inférieure à 2,5 mm sur des installations usuelles de trempe du type de celles décrites précédemment.

10 L'invention a ainsi pour but une feuille de verre destinée à être trempée thermiquement dont les propriétés intrinsèques conduisent à des résultats pour des épaisseurs inférieures à 2,5 mm à ceux habituellement obtenus pour des épaisseurs supérieures à 3 mm avec les mêmes dispositifs de refroidissement.

15 Ce but est atteint par une feuille de verre destinée à être trempée thermiquement dont la matrice est du type silico-sodo-calcique et présente un coefficient de dilatation  $\alpha$  supérieur à  $100.10^{-7}K^{-1}$ , un module d'Young E supérieur à 60 GPa et une conductivité thermique K inférieure à 0,9 W/m.K.

20 De telles propriétés confèrent effectivement à la feuille de verre la possibilité d'être trempée thermiquement conformément au règlement européen n° 43 lorsque celle-ci présente une épaisseur inférieure à 2,5 mm.

Selon une réalisation préférée de l'invention, la feuille de verre présente un coefficient de poisson supérieur à 0,21.

25 Le module d'élasticité et le coefficient de poisson sont déterminés par le test suivant : une éprouvette de verre de dimensions 100 x 10 mm<sup>2</sup> et d'épaisseur inférieure à 6 mm est mise en flexion 4 points dont les appuis extérieurs sont séparés de 90 mm et les appuis intérieurs de 30 mm. Une jauge de contrainte est collée au centre de la plaque de  
30 verre. On en déduit les déplacements principaux (dans la longueur de la plaque et dans sa largeur). De la force appliquée on calcule la contrainte appliquée. Les relations entre contrainte et déplacements principaux

permettent de déterminer le module d'élasticité et le coefficient de poisson.

De préférence encore, la chaleur spécifique de la feuille de verre est supérieure à 740 J/kg.K.

- 5 Selon une réalisation avantageuse de l'invention, la feuille de verre présente une densité supérieure à 2520 kg/cm<sup>3</sup> et de préférence supérieure à 2550 kg/cm<sup>3</sup>.

De préférence encore la feuille de verre selon l'invention vérifie la relation suivante :

10 
$$\alpha \cdot E / K > 8000$$

Les matrices verrières des feuilles de verre selon l'invention sont avantageusement choisies parmi les matrices comportant en pourcentages pondéraux les constituants ci-après :

SiO <sub>2</sub>	45 - 69 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 14 %
CaO	0 - 22 %
MgO	0 - 10 %
Na <sub>2</sub> O	6 - 24 %
K <sub>2</sub> O	0 - 10 %
BaO	0 - 12 %
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 6 %
ZnO	0 - 10 %

- 15 Les compositions de verre ci-dessus proposées présentent notamment l'avantage de pouvoir être fondues et transformées en ruban de verre sur des installations de type « float » à des températures voisines de celles adoptées pour la fabrication de verre silico-sodo-calcique classique.

- 20 Les compositions sont effectivement choisies pour présenter une température correspondant à la viscosité  $\eta$  telle que  $\log \eta = 2$  inférieure à 1500°C pour autoriser une fusion dans des conditions usuelles. D'autre part, les compositions selon l'invention présentent un écart suffisant entre la température de formage du verre et sa température de liquidus ; en effet, dans la technique du verre flotté en particulier, il est



important que la température de liquidus du verre demeure égale ou inférieure à la température correspondant à  $\log \eta = 3,5$ . Cet écart est avantageusement d'au moins  $10^{\circ}\text{C}$  à  $30^{\circ}\text{C}$ .

La teneur en  $\text{SiO}_2$  ne doit pas excéder 69% ; au-delà, la fusion du  
5 mélange vitrifiable et l'affinage du verre nécessitent des températures élevées qui provoquent une usure accélérée des réfractaires des fours. Au-dessus de 45%, la stabilité des verres selon l'invention est insuffisante. Avantageusement la teneur en  $\text{SiO}_2$  est supérieure à 53%.

L'alumine joue un rôle de stabilisant ; cet oxyde favorise  
10 l'augmentation de la température inférieure de recuisson. La teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ne doit pas excéder 14% sous peine de rendre trop difficile la fusion et d'augmenter dans des proportions inacceptables la viscosité du verre aux températures élevées.

Les compositions de verre selon l'invention peuvent encore  
15 comporter l'oxyde  $\text{B}_2\text{O}_3$ . La teneur en  $\text{B}_2\text{O}_3$  n'excède alors pas 6% car, au-delà de cette valeur, la volatilisation du bore en présence d'oxydes alcalins lors de l'élaboration du verre peut devenir non négligeable et peut conduire à une corrosion des réfractaires. En outre, des teneurs plus élevées en  $\text{B}_2\text{O}_3$  nuisent à la qualité du verre. Lorsque  $\text{B}_2\text{O}_3$  est  
20 présent dans la composition de verre avec une teneur supérieure à 4%, la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est avantageusement supérieure à 10%.

L'influence des autres oxydes sur l'aptitude des verres selon l'invention à être fondus et flottés sur un bain métallique, ainsi que sur leurs propriétés, est la suivante : les oxydes alcalins et plus  
25 particulièrement  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  permettent de maintenir la température de fusion des verres selon l'invention et leur viscosité aux températures élevées dans des limites acceptables. Pour ce faire, la somme des teneurs de ces oxydes alcalins demeure supérieure à 11% et de préférence supérieure à 13%.

30 Les oxydes alcalino-terreux introduits dans les verres selon l'invention ont pour effet également de diminuer la température de fusion ainsi que la viscosité des verres aux températures élevées. La somme des teneurs de ces oxydes est d'au moins 6% et de préférence

supérieure à 8%. Au-delà de 28% environ l'aptitude des verres à dévitrifier peut s'amplifier dans des proportions incompatibles avec le procédé de flottage sur bain métallique.

Les compositions de verre peuvent en outre contenir des agents  
5 colorants, notamment pour des applications de type vitrages automobiles ; il peut s'agir notamment des oxydes de fer, de chrome, de cobalt, de nickel, de sélénium, ...

Selon une première variante de l'invention, la feuille de verre selon l'invention est telle que sa matrice comporte en pourcentages  
10 pondéraux les constituants précédemment énoncés et vérifie les relations :

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 20\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 27\%$$

Selon une seconde variante de l'invention, la matrice verrière  
15 vérifie les relations :

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 17\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 35\%$$

Selon d'autres variantes selon l'invention, la matrice verrière vérifie les relations :

20  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 17\%$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 29\% \text{ quand } \text{Na}_2\text{O} > 18\%$$

$$\text{et/ou } \text{K}_2\text{O} > 5\%$$

$$\text{et/ou } \text{Al}_2\text{O}_3 < 3\%$$

Selon ces dernières variantes et lorsque l'oxyde  $\text{TiO}_2$  est présent  
25 dans la matrice, cette dernière vérifie en outre la relation :

$$\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 < 3\%$$

L'ensemble des matrices verrières décrites selon ces différentes variantes autorisent la réalisation de feuilles de verre présentant une épaisseur inférieure à 2,5 mm et avantageusement supérieure à 1,6 mm  
30 qui peuvent être trempées thermiquement conformément au règlement n°43 sur des dispositifs de trempe initialement prévus pour la trempe de verre d'une épaisseur de 3,15 mm.

Les avantages présentés par les compositions de verre selon l'invention seront mieux appréciés à travers les exemples présentés ci-après.

Différentes compositions de verre conformes à l'invention ont été fondues et transformées en ruban de verre selon l'invention. Ces compositions sont au nombre de 6 (numérotation de « 1 à 6 »). La composition « T » est une composition témoin, correspondant à du verre usuel pour vitrage automobile qui peut être trempé thermiquement conformément au règlement européen n°43 lorsqu'il se présente sous la forme d'une feuille de verre d'une épaisseur de 3,15 mm.

Ces différentes compositions sont reprises dans le tableau ci-après :

**TABLEAU 1**

	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>CaO</b>	<b>MgO</b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>BaO</b>
T	71,3	0,6	9,6	4,1	13,6	0,3	0
1	67,1	2,1	8,5	0,1	16,0	5,1	0,1
2	63,59	0,45	13,19	0,07	21,75	0,01	0
3	63,22	2,45	13,40	0,1	17,5	2,65	0
4	64,8	2,0	10,4	0,5	17,4	4,9	0
5	64,0	2,0	10,4	0,5	16,3	4,8	2
6	65,0	1,0	14,1	0	18,9	1,0	0

Dans le tableau suivant apparaissent les différentes propriétés des verres énoncés précédemment :

**TABLEAU 2**

	<b>T</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Coefficient de dilatation (10 <sup>-7</sup> K <sup>-1</sup> )	90	11 6	12 8	12 0	12 2	12 0	12 0
Module d'Young (Gpa)	70	68	70	70	68	68	69
Conductivité thermique (W/m.K)	1	0,8 5	0,8 7	0,8 3	0,8 6	0,8 3	0,8 5
Chaleur spécifique (J/kg.K)	85 5	85 2	87 2	85 7	85 7	84 3	86 1
Densité (Kg/m <sup>3</sup> )	25 80	25 60	26 60	26 48	26 26	27 31	26 70
Coefficient de poisson	0,2 2	0,2 2	0,2 3	0,2 3	0,2 3	0,2 3	0,2 3

Il a été mis en évidence la possibilité de fondre ces verres et de les transformer selon le procédé float.

Il est apparu lors des essais que ces compositions de verre  
5 peuvent être fondues dans des conditions tout-à-fait classiques et même à des températures nettement inférieures à celles de la composition témoin T. Ces différences de températures permettent d'envisager une réduction des coûts énergétiques.

Par contre, il apparaît que les paliers de formage, c'est-à-dire la  
10 différence entre la température correspondant à une viscosité  $\eta$  telle que  $\log \eta = 3,5$  et la température de liquidus, sont plus étroits pour les compositions selon l'invention ; ils sont toutefois suffisants pour garantir un formage de qualité.

Il est également apparu que la température initiale de trempe est  
15 nettement inférieure pour les verres selon l'invention ; cela entraîne également des réductions de coût énergétique et une usure moins rapide des fours.

Le dernier tableau ci-après présenté montre les épaisseurs des  
20 feuilles de verre qui ont été trempées conformément au règlement européen n°43.

**TABLEAU 3**

	<b>T</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Epaisseur (mm)	3,1	2,5	2,4	2,3	2,4	2,4	2,4
	5	0	0	5	0	5	5

Il apparaît donc clairement que les feuilles de verre réalisées à partir des compositions selon l'invention autorisent une trempe  
25 thermique dite « de sécurité » pour des épaisseurs inférieures à 2,5 mm en utilisant les dispositifs usuels qui limitent ladite trempe à une épaisseur de 3,15 mm lorsqu'il s'agit de la composition « T ».

Par ailleurs, la qualité optique des feuilles de verre, selon l'invention, présentant une épaisseur inférieure à 2,5 mm et trempées  
30 thermiquement est tout-à-fait comparable à celle des feuilles de verre

présentant une épaisseur de 3,15 mm réalisées à partir de la composition témoin « T ».

**REVENDICATIONS**

1. Feuille de verre destinée à être trempée thermiquement dont la matrice est du type silico-sodo-calcique, **caractérisée en ce qu'elle** présente un coefficient de dilatation  $\alpha$  supérieure à  $100.10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , un  
5 module d'Young E supérieur à 60 Gpa et une conductivité thermique K inférieure à 0,9 W/m.K.

2. Feuille de verre selon la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** présente un coefficient de Poisson supérieur à 0,21.

3. Feuille de verre selon l'une des revendications 1 ou 2,  
10 **caractérisée en ce qu'elle** présente une chaleur spécifique supérieure à 740 J/kg.K.

4. Feuille de verre selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisée en ce qu'elle** présente une densité supérieure à 2520 kg/m<sup>3</sup>.

15 5. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce qu'elle** vérifie la relation :

$$\alpha \cdot E / K > 8000$$

6. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** sa matrice comporte en pourcentages  
20 pondéraux les constituants ci-après :

SiO <sub>2</sub>	45 - 69 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 14 %
CaO	0 - 22 %
MgO	0 - 10 %
Na <sub>2</sub> O	6 - 24 %
K <sub>2</sub> O	0 - 10 %
BaO	0 - 12 %
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 6 %
ZnO	0 - 10 %

et satisfait les relations :

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 20\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 27\%$$

7. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** sa matrice comporte en pourcentages pondéraux les constituants ci-après :

SiO <sub>2</sub>	45 - 69 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 14 %
CaO	0 - 22 %
MgO	0 - 10 %
Na <sub>2</sub> O	6 - 24 %
K <sub>2</sub> O	0 - 10 %
BaO	0 - 12 %
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 6 %
ZnO	0 - 10 %

et satisfait les relations :

5

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 17\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 35\%$$

8. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** sa matrice comporte en pourcentages pondéraux les constituants ci-après :

SiO <sub>2</sub>	45 - 69 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 14 %
CaO	0 - 22 %
MgO	0 - 10 %
Na <sub>2</sub> O	6 - 24 %
K <sub>2</sub> O	0 - 10 %
BaO	0 - 12 %
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 6 %
ZnO	0 - 10 %

10 et satisfait les relations :

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 17\%$$

$$\begin{array}{ll} \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 29\% \text{ quand} & \text{Na}_2\text{O} > 18\% \\ \text{et/ou} & \text{K}_2\text{O} > 5\% \\ \text{et/ou} & \text{Al}_2\text{O}_3 < 3\% \end{array}$$

9. Feuille de verre selon la revendication 8, la matrice pouvant comporter l'oxyde  $\text{TiO}_2$ , **caractérisée en ce qu'elle** vérifie la relation :

$$\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 < 3\%$$

10. Feuille de verre selon l'une des revendications précédentes,  
5 **caractérisée en ce qu'elle** présente une épaisseur inférieure à 2,5 mm  
et **en ce qu'elle** est trempée thermiquement conformément au  
règlement européen n°43.



permettent de déterminer le module d'élasticité et le coefficient de poisson.

De préférence encore, la chaleur spécifique de la feuille de verre est supérieure à 740 J/kg.K.

- 5 Selon une réalisation avantageuse de l'invention, la feuille de verre présente une densité supérieure à 2520 kg/cm<sup>3</sup> et de préférence supérieure à 2550 kg/cm<sup>3</sup>.

De préférence encore la feuille de verre selon l'invention vérifie la relation suivante :

10  $\alpha \cdot E / K > 8000$

Les matrices verrières des feuilles de verre selon l'invention sont avantageusement choisies parmi les matrices comportant en pourcentages pondéraux les constituants ci-après :

SiO <sub>2</sub>	45 - 69 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 14 %
CaO	0 - 22 %
MgO	0 - 10 %
Na <sub>2</sub> O	6 - 24 %
K <sub>2</sub> O	0 - 10 %
BaO	0 - 12 %
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 6 %
ZnO	0 - 10 %

- 15 Les compositions de verre ci-dessus proposées présentent notamment l'avantage de pouvoir être fondues et transformées en ruban de verre sur des installations de type « float » à des températures voisines de celles adoptées pour la fabrication de verre silico-sodo-calcique classique.

- 20 Les compositions sont effectivement choisies pour présenter une température correspondant à la viscosité  $\eta$ , exprimée en poise, telle que  $\log \eta = 2$  inférieure à 1500°C pour autoriser une fusion dans des conditions usuelles. D'autre part, les compositions selon l'invention présentent un écart suffisant entre la température de formage du verre et sa température de liquidus ; en effet, dans la technique du verre flotté en particulier, il est

important que la température de liquidus du verre demeure égale ou inférieure à la température correspondant à la viscosité, exprimée en poise, telle que  $\log \eta = 3,5$ . Cet écart est avantageusement d'au moins 10°C à 30°C.

5        La teneur en  $\text{SiO}_2$  ne doit pas excéder 69% ; au-delà, la fusion du mélange vitrifiable et l'affinage du verre nécessitent des températures élevées qui provoquent une usure accélérée des réfractaires des fours. Au-dessus de 45%, la stabilité des verres selon l'invention est insuffisante. Avantageusement la teneur en  $\text{SiO}_2$  est supérieure à 53%.

10        L'alumine joue un rôle de stabilisant ; cet oxyde favorise l'augmentation de la température inférieure de recuisson. La teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ne doit pas excéder 14% sous peine de rendre trop difficile la fusion et d'augmenter dans des proportions inacceptables la viscosité du verre aux températures élevées.

15        Les compositions de verre selon l'invention peuvent encore comporter l'oxyde  $\text{B}_2\text{O}_3$ . La teneur en  $\text{B}_2\text{O}_3$  n'excède alors pas 6% car, au-delà de cette valeur, la volatilisation du bore en présence d'oxydes alcalins lors de l'élaboration du verre peut devenir non négligeable et peut conduire à une corrosion des réfractaires. En outre, des teneurs  
20        plus élevées en  $\text{B}_2\text{O}_3$  nuisent à la qualité du verre. Lorsque  $\text{B}_2\text{O}_3$  est présent dans la composition de verre avec une teneur supérieure à 4%, la teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est avantageusement supérieure à 10%.

25        L'influence des autres oxydes sur l'aptitude des verres selon l'invention à être fondus et flottés sur un bain métallique, ainsi que sur leurs propriétés, est la suivante : les oxydes alcalins et plus particulièrement  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  permettent de maintenir la température de fusion des verres selon l'invention et leur viscosité aux températures élevées dans des limites acceptables. Pour ce faire, la somme des teneurs de ces oxydes alcalins demeure supérieure à 11% et de préférence supérieure à 13%.

30        Les oxydes alcalino-terreux introduits dans les verres selon l'invention ont pour effet également de diminuer la température de fusion ainsi que la viscosité des verres aux températures élevées. La somme des teneurs de ces oxydes est d'au moins 6% et de préférence

Il a été mis en évidence la possibilité de fondre ces verres et de les transformer selon le procédé float.

Il est apparu lors des essais que ces compositions de verre peuvent être fondues dans des conditions tout-à-fait classiques et même à des températures nettement inférieures à celles de la composition témoin T. Ces différences de températures permettent d'envisager une réduction des coûts énergétiques.

Par contre, il apparaît que les paliers de formage, c'est-à-dire la différence entre la température correspondant à une viscosité  $\eta$ , exprimée en poise, telle que  $\log \eta = 3,5$  et la température de liquidus, sont plus étroits pour les compositions selon l'invention ; ils sont toutefois suffisants pour garantir un formage de qualité.

Il est également apparu que la température initiale de trempe est nettement inférieure pour les verres selon l'invention ; cela entraîne également des réductions de coût énergétique et une usure moins rapide des fours.

Le dernier tableau ci-après présenté montre les épaisseurs des feuilles de verre qui ont été trempées conformément au règlement européen n°43.

20

**TABLEAU 3**

	<b>T</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
Epaisseur (mm)	3,1	2,5	2,4	2,3	2,4	2,4	2,4
	5	0	0	5	0	5	5

Il apparaît donc clairement que les feuilles de verre réalisées à partir des compositions selon l'invention autorisent une trempe thermique dite « de sécurité » pour des épaisseurs inférieures à 2,5 mm en utilisant les dispositifs usuels qui limitent ladite trempe à une épaisseur de 3,15 mm lorsqu'il s'agit de la composition « T ».

Par ailleurs, la qualité optique des feuilles de verre, selon l'invention, présentant une épaisseur inférieure à 2,5 mm et trempées thermiquement est tout-à-fait comparable à celle des feuilles de verre



**INPI**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

---

**P A T E N T**

---

**UTILITY CERTIFICATE - CERTIFICATE OF ADDITION**

**OFFICIAL COPY**

The Director-General of the Institut National de la Propriété Industrielle certifies that the attached document is a true copy of an application for industrial property titleright filed at the Institute.

Drawn up in Paris, 11 MARCH 1999

On behalf of the Director-General of the  
Institut National de la Propriété Industrielle  
The Patent Department Head

(signature)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

REGISTERED OFFICE  
26bis. rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS Cédex 08  
Telephone: 01 53 04 53 04  
Fax: 01 42 93 59 30



**INPI**INSTITUT NATIONAL DE LA  
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Telephone: 01 53 04 53 04    Telefax: (01) 42 93 59 30

**PATENT, UTILITY CERTIFICATE**

Intellectual Property Code - Book VI

**Cerfa**

No. 55-1328

**REQUEST FOR GRANT**Confirmation of filing by fax ☐

This form is to be completed in black ink and in block capitals

<b>Reserved for the INPI</b> DATE OF SUBMISSION OF THE DOCUMENTS    02.03.98 NATIONAL REGISTRATION    98/02,493 DEPARTMENT OF FILING    75 DATE OF FILING    02 MARCH 1998		<b>1. NAME AND ADDRESS OF THE APPLICANT OR THE REPRESENTATIVE TO WHOM THE CORRESPONDENCE IS TO BE ADDRESSED</b>  VERONIQUE RENOUS CHAN  SAINT-GOBAIN RECHERCHE 39, Quai Lucien lefranc  93300 AUBERVILLIERS  <table><tr><td>No. of permanent power of attorney</td><td>Correspondent's references</td><td>Telephone</td></tr><tr><td>422-S/S-006</td><td>SL2 1998014 FR</td><td>01 48 39 59 54</td></tr></table>		No. of permanent power of attorney	Correspondent's references	Telephone	422-S/S-006	SL2 1998014 FR	01 48 39 59 54		
No. of permanent power of attorney	Correspondent's references	Telephone									
422-S/S-006	SL2 1998014 FR	01 48 39 59 54									
<b>2. APPLICATION</b> <input checked="" type="checkbox"/> patent <input type="checkbox"/> divisional application <input type="checkbox"/> utility certificate <input type="checkbox"/> conversion of a European patent application → initial application ↓ <input checked="" type="checkbox"/> patent <input type="checkbox"/> utility certificate No.    date											
<b>Compilation of the search report</b> The applicant, as a physical person, asks to pay the fee by instalments <input type="checkbox"/> deferred <input checked="" type="checkbox"/> immediate <input type="checkbox"/> yes <input checked="" type="checkbox"/> no											
<b>Title of the invention</b> (maximum 200 characters)  GLASS SHEET INTENDED TO BE THERMALLY TOUGHENED											
<b>3. APPLICANT(S)</b> Name and forenames (underline the surname) or company name  SAINT-GOBAIN VITRAGE  <b>Nationality/Nationalities</b> FRENCH		<b>SIREN No.</b>  <b>APE-NAF code</b>  <b>Legal form</b>  Société Anonyme									
<b>Full address(es)</b>  18, avenue d'Alsace 92400 COURBEVOIE		<b>Country</b>  FRANCE									
If insufficient space, continue on plain paper <input type="checkbox"/>											
<b>4. INVENTOR(S)</b> The inventors are the applicants <input type="checkbox"/> yes <input checked="" type="checkbox"/> no    If the answer is no, provide a separate designation											
<b>5. REDUCTION OF THE RATE OF FEES</b> <input type="checkbox"/> requested for the first time <input type="checkbox"/> requested prior to filing; attach copy of the favourable decision											
<b>6. PRIORITY DECLARATION OR APPLICATION FOR THE BENEFIT OF THE FILING DATE OF A PRIOR APPLICATION</b> <table><tr><td>Country of origin</td><td>Number</td><td>Filing date</td><td>Nature of the application</td></tr><tr><td> </td><td> </td><td> </td><td> </td></tr></table>				Country of origin	Number	Filing date	Nature of the application				
Country of origin	Number	Filing date	Nature of the application								
<b>7. DIVISIONS</b> previous to the present application		No.	date								
		No.	date								
<b>8. SIGNATURE OF THE APPLICANT OR REPRESENTATIVE</b> (name and capacity of the signatory - registration No.)  [rubber stamp]  Véronique RENOUS CHAN (signature)		<b>SIGNATURE OF THE RECEIVING OFFICIAL</b>  <b>SIGNATURE AFTER REGISTRATION OF THE APPLICATION AT THE INPI</b>  (illegible signature)									





# **DOCUMENT CONTAINING CORRECTIONS**

(FRENCH) PAGE(S) OF THE DESCRIPTION OR OF THE CLAIMS OR SHEET(S) OF DRAWINGS			R.M.*	DATE OF THE CORRESPONDENCE	DATE STAMP OF THE CORRECTOR
Amended	Omitted	Added			
4,5,8				03/06/98	C R - 11 JUNE 1998

\* A change made in the wording of the original claims, unless the change derives from the provisions of Article R.612-36 of the Intellectual Property Code, is indicated by the reference "R.M." (amended claims).



# GLASS SHEET INTENDED TO BE THERMALLY TOUGHENED

The invention relates to glass sheets intended to be thermally toughened and more precisely to glass sheets intended to be fitted into motor vehicles.

Although the invention is not limited to such applications, it will be more particularly described with reference to the production of thermally toughened thin glass sheets, i.e. those having a thickness of less than 2.5 mm. This is because motor-vehicle manufacturers are at the present time increasingly tending to wish to limit the weight corresponding to the glazing, while the glass area of the motor vehicles is increasing. A reduction in the thickness of the glass sheets is therefore needed in order to meet these new requirements.

With regard to the thermal toughening of these glass sheets, and more particularly in order to produce the side windowpanes of motor vehicles, the requirements of European Regulation No. 43, relating to the homologation of safety glazing and of the materials for glazing intended to be fitted into motor vehicles and their trailers, have to be met. According to this regulation, the constraints on toughening must be such that the glazing, in the event of it breaking, does so into a number of fragments which, over any 5 x 5 cm square, is neither less than 40 nor greater than 350 (the number being increased to 400 in the case of glazing having a thickness of less than or equal to 2.5 mm). Again according to these requirements, no fragment must be greater than 3.5 cm<sup>2</sup>, except possibly in a strip 2 cm in width around the periphery of the glazing and within a 7.5 cm radius around the point of impact, and there must not be any elongate fragment of greater than 7.5 cm.

Conventional toughening plants, especially the devices for bending and toughening glass sheets, by making them run along a roller conveyor having a profile that is curved in the direction in which the



glass sheets run, allow 3.2 mm thick glass sheets to be toughened according to European Regulation No. 43 completely satisfactorily.

5 The abovementioned techniques are known, especially from French Patents FR-B-2,242,219 and FR-B-2,549,465 and consist in making the glass sheets, heated in a horizontal furnace, run between two layers of rollers - or other rotating elements - arranged with a curvilinear profile and passing through a terminal  
10 toughening zone. In order to produce side windowpanes, sunroofs or other glazing articles, especially of cylindrical shape, the layers consist of, for example, right cylindrical rods arranged with a circular profile. The layers may also consist of elements giving  
15 the glazing a secondary curvature, such as conical elements or else those of the diabolo-barrel [sic] type. This technique allows a very high production capacity since, on the one hand, the glass sheets do not have to be widely spaced, it being possible for one  
20 glass sheet to enter the forming zone without any problem while the treatment of the previous sheet has yet to be completed and, on the other hand, if the length of the rollers so allow, two or three glass sheets side by side may be treated simultaneously.

25 The running speed of the glass plates or sheets is at least 10 cm/s and is about 15 to 25 cm/s. The speed normally does not exceed 30 cm/s in order to allow sufficient toughening time.

30 When the thickness of the glass sheets decreases, and in order to meet the same toughening standards, the heat-exchange coefficient must be greatly increased. To do this, it is possible to increase the blowing power of the toughening devices. Such modifications entail, on the one hand, major  
35 investment and, on the other hand, higher operating costs. Moreover, the increase in the blowing power may impair the optical quality of the glass sheets and/or their flatness.



The inventors were thus tasked with the mission of producing glass sheets toughened according to European Regulation No. 43, having a thickness of less than 2.5 mm on standard toughening plants of the type  
5 described above.

Thus, the object of the invention is to provide a glass sheet intended to be thermally toughened, the intrinsic properties of which lead to results in the case of thicknesses of less than 2.5 mm [lacuna] to  
10 those usually obtained in the case of thicknesses of greater than 3 mm, with the same cooling devices.

This object is achieved by a glass sheet intended to be thermally toughened, the matrix of which is of the silica-soda-lime type and has an expansion  
15 coefficient  $\alpha$  of greater than  $100 \times 10^{-7} \text{K}^{-1}$ , a Young's modulus  $E$  of greater than 60 GPa and a thermal conductivity  $k$  of less than 0.9 W/m.K.

Such properties actually give the glass sheet the possibility of being thermally toughened according  
20 to European Regulation No. 43 when this sheet has a thickness of less than 2.5 mm.

According to a preferred embodiment of the invention, the glass sheet has a Poisson's ratio of greater than 0.21.

25 The elastic modulus and the Poisson's ratio are determined by the following test: a glass test piece having the dimensions  $100 \times 10 \text{ mm}^2$  and a thickness of less than 6 mm is subjected to 4-point bending, the outer supports of which are separated by 90 mm and the  
30 inner supports by 30 mm. A strain gauge is adhesively bonded to the centre of the glass plate. The principal displacements (in the length of the plate and in its width) are calculated therefrom. The applied stress is calculated from the applied force. The relationships  
35 between stress and principal displacements allow the elastic modulus and the Poisson's ratio to be determined.

Also preferably, the specific heat of the glass sheet is greater than 740 J/kg.K.





According to an advantageous embodiment of the invention the glass sheet has a density of greater than 2520 kg/m<sup>3</sup> [sic] and preferably greater than 2550 kg/m<sup>3</sup> [sic].

5 Again preferably, the glass sheet according to the invention satisfies the following relationship:

$$\alpha \cdot E/K > 8000$$

The glass matrices of the glass sheets according to the invention are advantageously chosen from among matrices having, in percentages by weight, the following constitutes:

	SiO <sub>2</sub>	45 - 69%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 14%
	CaO	0 - 22%
15	MgO	0 - 10%
	Na <sub>2</sub> O	6 - 24%
	K <sub>2</sub> O	0 - 10%
	BaO	0 - 12%
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 6%
20	ZnO	0 - 10%.

The glass compositions proposed above have the advantage in particular of being able to be melted and converted into glass ribbon on float-type plants, at temperatures close to those adopted for the manufacture of conventional silica-soda-lime glass.

The compositions are actually chosen to have a temperature corresponding to the viscosity  $\eta$  such that  $\log \eta = 2$  [lacuna] less than 1500°C in order to allow melting under standard conditions. Moreover, the compositions according to the invention have a sufficient difference between the forming temperature of the glass and its liquidus temperature; this is because, in the technology of float glass in particular, it is important for the liquidus temperature of the glass to remain equal to or less than the temperature corresponding to  $\log \eta = 3.5$ . Advantageously, this difference is at least from 10°C to 30°C.



The  $\text{SiO}_2$  content must not exceed 69%; above this, the melting of the batch and the refining of the glass require high temperatures which cause the furnace refractories to undergo accelerated wear. Above [sic] 45%, the glasses according to the invention are insufficiently stable. Advantageously, the  $\text{SiO}_2$  content is greater than 53%.

Alumina acts as a stabilizer; this oxide helps to increase the strain-point temperature. The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content must not exceed 14%, or else melting becomes too difficult and the high-temperature viscosity of the glass increases unacceptably.

The glass compositions according to the invention may also include the oxide  $\text{B}_2\text{O}_3$ . In this case, the  $\text{B}_2\text{O}_3$  content does not exceed 6% as, above this value, the volatilization of the boron in the presence of alkali metal oxides during production of the glass may become significant and lead to corrosion of the refractories. Furthermore, higher  $\text{B}_2\text{O}_3$  contents impair the quality of the glass. When  $\text{B}_2\text{O}_3$  is present in the glass composition with a content of greater than 4%, the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content is advantageously greater than 10%.

The influence of the other oxides on the ability of the glasses according to the invention to be melted and floated on a metal bath, as well as on their properties, is as follows: the alkali metal oxides, and more particularly  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{O}$ , make it possible to keep the melting point of the glasses according to the invention and their high-temperature viscosity within acceptable limits. To do this, the sum of the contents of these alkali metal oxides remains greater than 11% and preferably greater than 13%.

The alkaline-earth metal oxides introduced into the glasses according to the invention also have the effect of reducing the melting point, as well as the high-temperature viscosity of the glasses. The sum of the contents of these oxides is at most 6% and preferably greater than 8%. Above approximately 28%, the tendency of the glasses to devitrify may increase



to levels incompatible with the process of floating them on a metal bath.

The glass compositions may furthermore contain colorants, especially for applications of the motor-vehicle window type; these may especially be  
5 oxides of iron, of chromium, of cobalt, of nickel, of selenium, etc.

According to a first embodiment of the invention, the glass sheet according to the invention  
10 is such that its matrix comprises, in percentages by weight, the abovementioned constituents and satisfies the relationships:

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 20\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 27\%.$$

15 According to a second embodiment of the invention, the glass matrix satisfies the relationships:

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 17\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 35\%.$$

20 According to other embodiments according to the invention, the glass matrix satisfies the relationships:

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 17\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 29\% \quad \text{when } \text{Na}_2\text{O} > 18\%$$

$$\text{and/or } \text{K}_2\text{O} > 5\%$$

$$\text{and/or } \text{Al}_2\text{O}_3 < 3\%.$$

According to the latter embodiments and when the oxide  $\text{TiO}_2$  is present in the matrix, the latter furthermore satisfies the relationship:

30 
$$\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 < 3\%.$$

All the glass matrices described according to these various embodiments allow the production of glass sheets having a thickness of less than 2.5 mm and advantageously greater than 1.6 mm, which may be  
35 thermally toughened in accordance with [lacuna] Regulation No. 43 on toughening devices originally intended for toughening glass with a thickness of 3.15 mm.



.

"

"

.

.

The advantages afforded by the glass compositions according to the invention will be better appreciated with the help of the examples presented below.

5 Various glass compositions in accordance with the invention were melted and converted into a glass ribbon according to the invention. There are 6 of these compositions (numbered from 1 to 6). The composition T is a control composition, corresponding to standard  
10 glass for motor-vehicle windows, which may be thermally toughened in accordance with European Regulation No. 43 when it is in the form of a glass sheet with a thickness of 3.15 mm.

15 These various compositions are given in the table below:

TABLE 1

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO
T	71.3	0.6	9.6	4.1	13.6	0.3	0
1	67.1	2.1	8.5	0.1	16.0	5.1	0.1
2	63.59	0.45	13.19	0.07	21.75	0.01	0
3	63.22	2.45	13.40	0.1	17.5	2.65	0
4	64.8	2.0	10.4	0.5	17.4	4.9	0
5	64.0	2.0	10.4	0.5	16.3	4.8	2
6	65.0	1.0	14.1	0	18.9	1.0	0

20 The various properties of the glasses indicated above are given in the following table:





TABLE 2

	T	1	2	3	4	5	6
Expansion coefficient ( $10^{-7} \text{ K}^{-1}$ )	90	11 6	12 8	12 0	12 2	12 0	12 0
Young's modulus (GPa)	70	68	70	70	68	68	69
Thermal Conductivity (W/m.K)	1	0.8 5	0.8 7	0.8 3	0.8 6	0.8 3	0.8 5
Specific heat (J/kg.K)	85 5	85 2	87 2	85 7	85 7	84 3	86 1
Density ( $\text{kg/m}^3$ )	25 80	25 60	26 60	26 48	26 26	27 31	26 70
Poisson's ratio	0.2 2	0.2 2	0.2 3	0.2 3	0.2 3	0.2 3	0.2 3

5           It has been demonstrated that these glasses can be melted and that they can be converted using the float process.

When testing these glass compositions, it is apparent that they can be melted under completely  
10 conventional conditions and even at temperatures well below those of the control composition T. These temperature differences make it possible to envisage a reduction in energy costs.

On the other hand, if it appears that the  
15 forming ranges, i.e. the difference between the temperature corresponding to a viscosity  $\eta$  such that  $\log \eta = 3.5$  and the liquidus temperature, are narrower in the case of the compositions according to the invention; however, they are sufficient to guarantee  
20 good-quality forming.

It is also apparent that the initial toughening temperature is markedly lower in the case of the glasses according to the invention; this also leads to



energy cost reductions and to less rapid wear of the furnaces.

The final table given below shows the thicknesses of the glass sheets which have been toughened in accordance with European Regulation No. 43.

TABLE 3

	T	1	2	3	4	5	6
Thickness (mm)	3.1	2.5	2.4	2.3	2.4	2.4	2.4
	5	0	0	5	0	5	5

10

It is therefore clearly apparent that the glass sheets produced from the compositions according to the invention allow so-called "safety" thermal toughening for thicknesses of less than 2.5 mm using the standard devices which limit the said toughening to a thickness of 3.15 mm when the glass is of the composition T.

15

Moreover, the optical quality of the glass sheets according to the invention, having a thickness of less than 2.5 mm and thermally toughened, is quite comparable to that of glass sheets having a thickness of 3.15 mm produced from the control composition T.

20



CLAIMS

1. Glass sheet intended to be thermally toughened, the matrix of which is of the silica-soda-lime type,  
5 **characterized in that** it has an expansion coefficient  $\alpha$  of greater than  $100 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , a Young's modulus E of greater than 60 GPa and a thermal conductivity k of less than 0.9 W/m.K.

2. Glass sheet according to Claim 1, **characterized**  
10 **in that** it has a Poisson's ratio of greater than 0.21.

3. Glass sheet according to either of Claims 1 and 2, **characterized in that** it has a specific heat of greater than 7.40 J/kg.K.

4. Glass sheet according to one of Claims 1 to 3,  
15 **characterized in that** it has a density of greater than 2520 kg/m<sup>3</sup>.

5. Glass sheet according to one of the preceding claims, **characterized in that** it satisfies the relationship:

20 
$$\alpha \cdot E / K > 8000.$$

6. Glass sheet according to one of the preceding claims, **characterized in that** its matrix comprises, in percentages by weight, the following constituents:

	SiO <sub>2</sub>	45 - 69%
25	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 14%
	CaO	0 - 22%
	MgO	0 - 10%
	Na <sub>2</sub> O	6 - 24%
	K <sub>2</sub> O	0 - 10%
30	BaO	0 - 12%
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 6%
	ZnO	0 - 10%

and satisfies the relationships:

35 
$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 20\%$$
$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 27\%.$$

7. Glass sheet according to one of the preceding claims, **characterized in that** its matrix comprises, in percentages by weight, the following constituents:

SiO<sub>2</sub> 45 - 69%



	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 14%
	CaO	0 - 22%
	MgO	0 - 10%
	Na <sub>2</sub> O	6 - 24%
5	K <sub>2</sub> O	0 - 10%
	BaO	0 - 12%
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 6%
	ZnO	0 - 10%

and satisfies the relationships:

10 
$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 17\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 35\%.$$

8. Glass sheet according to one of the preceding claims, **characterized in that** its matrix comprises, in percentages by weight, the following constituents:

15	SiO <sub>2</sub>	45 - 69%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 14%
	CaO	0 - 22%
	MgO	0 - 10%
	Na <sub>2</sub> O	6 - 24%
20	K <sub>2</sub> O	0 - 10%
	BaO	0 - 12%
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 6%
	ZnO	0 - 10%

and satisfies the relationships:

25 
$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 17\%$$

$$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{CaO} > 29\% \text{ when } \text{Na}_2\text{O} > 18\%$$

$$\text{and/or } \text{K}_2\text{O} > 5\%$$

$$\text{and/or } \text{Al}_2\text{O}_3 < 3\%.$$

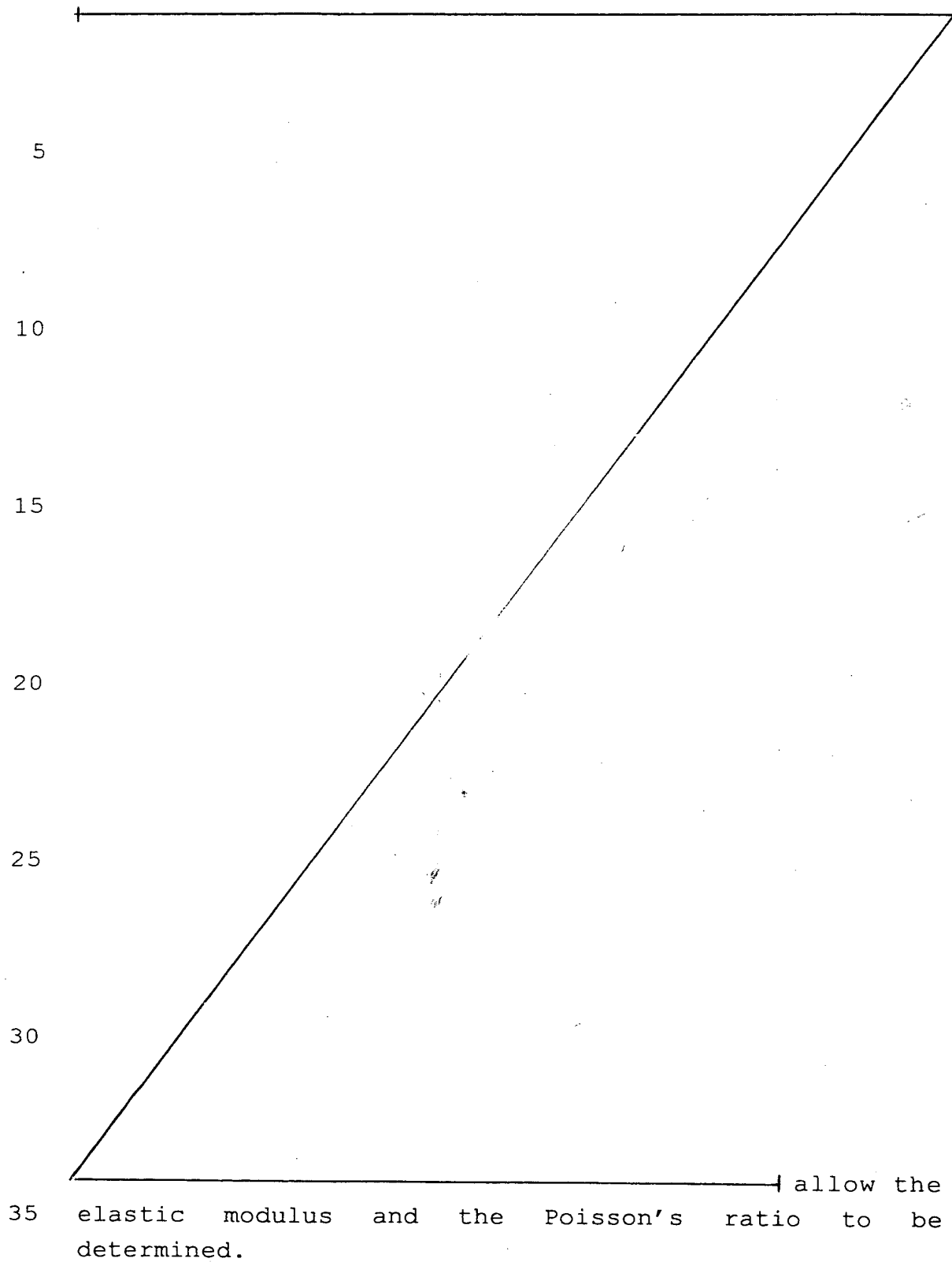
9. Glass sheet according to Claim 8, it being possible for the matrix to include the oxide TiO<sub>2</sub>, **characterized in that** it satisfies the relationship:

$$\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 < 3\%.$$

10. Glass sheet according to one of the preceding claims, **characterized in that** it has a thickness of less than 2.5 mm and **in that** it is thermally toughened in accordance with European Regulation No. 43.







Also preferably, the specific heat of the glass sheet is greater than 740 J/kg.K.



1

2

3

4

5

1

2

3

4

5

6

7

8

9

According to an advantageous embodiment of the invention the glass sheet has a density of greater than 2520 kg/m<sup>3</sup> [sic] and preferably greater than 2550 kg/m<sup>3</sup> [sic].

5 Again preferably, the glass sheet according to the invention satisfies the following relationship:

$$\alpha \cdot E/K > 8000$$

The glass matrices of the glass sheets according to the invention are advantageously chosen from among matrices having, in percentages by weight, the following constitutes:

	SiO <sub>2</sub>	45 - 69%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 14%
	CaO	0 - 22%
15	MgO	0 - 10%
	Na <sub>2</sub> O	6 - 24%
	K <sub>2</sub> O	0 - 10%
	BaO	0 - 12%
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 6%
20	ZnO	0 - 10%.

The glass compositions proposed above have the advantage in particular of being able to be melted and converted into glass ribbon on float-type plants, at temperatures close to those adopted for the manufacture of conventional silica-soda-lime glass.

The compositions are actually chosen to have a temperature corresponding to the viscosity  $\eta$ , expressed in poise, such that  $\log \eta = 2$  [lacuna] less than 1500°C in order to allow melting under standard conditions.

30 Moreover, the compositions according to the invention have a sufficient difference between the forming temperature of the glass and its liquidus temperature; this is because, in the technology of float glass in particular, it is important for the liquidus

35 temperature of the glass to remain equal to or less than the temperature corresponding to the viscosity, expressed in poise, such that  $\log \eta = 3.5$ . Advantageously, this difference is at least from 10°C to 30°C.



The  $\text{SiO}_2$  content must not exceed 69%; above this, the melting of the batch and the refining of the glass require high temperatures which cause the furnace refractories to undergo accelerated wear. Above [sic] 5 45%, the glasses according to the invention are insufficiently stable. Advantageously, the  $\text{SiO}_2$  content is greater than 53%.

Alumina acts as a stabilizer; this oxide helps to increase the strain-point temperature. The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10 content must not exceed 14%, or else melting becomes too difficult and the high-temperature viscosity of the glass increases unacceptably.

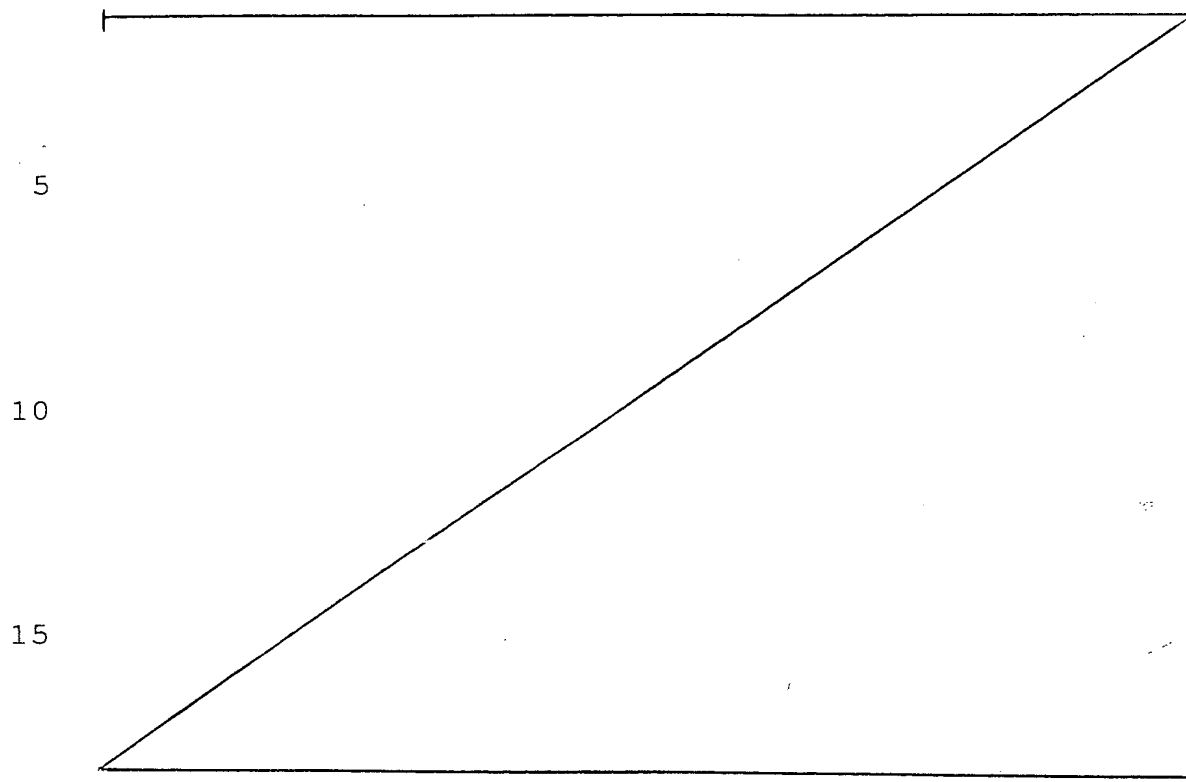
The glass compositions according to the invention may also include the oxide  $\text{B}_2\text{O}_3$ . In this case, 15 the  $\text{B}_2\text{O}_3$  content does not exceed 6% as, above this value, the volatilization of the boron in the presence of alkali metal oxides during production of the glass may become significant and lead to corrosion of the refractories. Furthermore, higher  $\text{B}_2\text{O}_3$  contents impair 20 the quality of the glass. When  $\text{B}_2\text{O}_3$  is present in the glass composition with a content of greater than 4%, the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content is advantageously greater than 10%.

The influence of the other oxides on the ability of the glasses according to the invention to be 25 melted and floated on a metal bath, as well as on their properties, is as follows: the alkali metal oxides, and more particularly  $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{K}_2\text{O}$ , make it possible to keep the melting point of the glasses according to the invention and their high-temperature viscosity within 30 acceptable limits. To do this, the sum of the contents of these alkali metal oxides remains greater than 11% and preferably greater than 13%.

The alkaline-earth metal oxides introduced into the glasses according to the invention also have the 35 effect of reducing the melting point, as well as the high-temperature viscosity of the glasses. The sum of the contents of these oxides is at most 6% and preferably

---





20 It has been demonstrated that these glasses can be melted and that they can be converted using the float process.

25 When testing these glass compositions, it is apparent that they can be melted under completely conventional conditions and even at temperatures well below those of the control composition T. These temperature differences make it possible to envisage a reduction in energy costs.

30 On the other hand, if it appears that the forming ranges, i.e. the difference between the temperature corresponding to a viscosity  $\eta$ , expressed in poise, such that  $\log \eta = 3.5$  and the liquidus temperature, are narrower in the case of the compositions according to the invention; however, they are sufficient to guarantee good-quality forming.

35 It is also apparent that the initial toughening temperature is markedly lower in the case of the glasses according to the invention; this also leads to





energy cost reductions and to less rapid wear of the furnaces.

The final table given below shows the thicknesses of the glass sheets which have been toughened in accordance with European Regulation No. 43.

TABLE 3

	T	1	2	3	4	5	6
Thickness (mm)	3.1	2.5	2.4	2.3	2.4	2.4	2.4
	5	0	0	5	0	5	5

10

It is therefore clearly apparent that the glass sheets produced from the compositions according to the invention allow so-called "safety" thermal toughening for thicknesses of less than 2.5 mm using the standard devices which limit the said toughening to a thickness of 3.15 mm when the glass is of the composition T.

15

Moreover, the optical quality of the glass sheets according to the invention, having a thickness of less than 2.5 mm and thermally toughened, is quite comparable to that of glass sheets having a thickness of 3.15 mm produced from the control composition T.

20

